

MORI

DERWENT-ACC-NO: 1996-136457  
DERWENT-WEEK: 199614  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber compsn. used for automotive tyre inner liner -  
consisting of  
hydrogenated rubber, hydrotalcite and crosslinking agent

PATENT-ASSIGNEE: EXXON CHEM PATENTS INC[ESSO], NIPPON BUTYL  
KKNTS  
INC[NIBUN], NIPPON GOSEI GOMU KKNC[JAPS]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0183079 (July 13, 1994)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE         | LANGUAGE |
|---------------|------------------|----------|
| PAGES         | MAIN-IPC         |          |
| JP 08027333 A | January 30, 1996 | N/A      |
| 007           | C08L 023/28      |          |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO        | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        |
|---------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE     |                 |                |
| JP08027333A   | N/A             | 1994JP-0183079 |
| July 13, 1994 |                 |                |

INT-CL (IPC): C08J003/24; C08K003/26 ; C08L023/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP08027333A

BASIC-ABSTRACT: Rubber compsn. (I) comprises hydrogenated  
rubber, 100 pts.wt.;  
hydrotalcite, 0.1-30 pts.wt. and crosslinking agent, 1-30  
pts.wt.

USE - (I) is useful as material for automotive tyre inner  
liner, automotive  
parts, curing bag, insulating cpd., heat resistant hose, etc.

ADVANTAGE - (I) has resistance to scorching, good storage  
stability and  
mouldability. (I) can be vulcanised readily without  
scorching to give  
vulcanised prods. with good mechanical strength and little  
permanent set.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27333

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/28             | K E D   |        |     |        |
| C 0 8 J 3/24              | C E Q Z |        |     |        |
| C 0 8 K 3/26              |         |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-183079     | (71) 出願人 | 000004178<br>日本合成ゴム株式会社<br>東京都中央区築地2丁目11番24号  |
| (22) 出願日  | 平成6年(1994)7月13日 | (71) 出願人 | 390019596<br>エクソン・ケミカル・パテント・インコーポレイテッド<br>EXXON CHEMICAL PATENTS INCORPORATED<br>アメリカ合衆国ニュージャージー州リンデン、イースト・リンデン・アベニュー1900 |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 大井 正彦   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 第1の目的は、スコッチ防止効果に優れ、機械的特性に優れた架橋物を得ることができるゴム組成物を提供することにある、第2の目的は、スコッチ防止効果に優れ、圧縮永久歪の小さい架橋物を得ることができるゴム組成物を提供することにある。

【構成】 (A) ハロゲン化ブチルゴム100重量部と、(B) ハイドロタルサイト化合物0.1~30重量部と、(C) 架橋系薬品1~30重量部とが含有されていることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ハロゲン化ブチルゴム100重量部と、(B) ハイドロタルサイト化合物0.1～30重量部と、(C) 架橋系薬品1～30重量部とが含有されていることを特徴とするゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はゴム組成物に関し、更に詳しくは、スコーチ防止効果に優れ、圧縮永久歪の小さい架橋物を得ることができる、ハロゲン化ブチルゴムを

## 【0002】

【従来の技術】ハロゲン化ブチルゴムは、不飽和度の低いブチルゴム(IIR)における加硫特性を高めるために、1～2重量%の割合でハロゲンが導入されたブチルゴムであり、塩素化ブチルゴム(CIIR)および臭素化ブチルゴム(BIIR)が知られている。

【0003】ハロゲン化ブチルゴムは、ブチルゴムの特性である気体不透過性、耐オゾン性、耐化学薬品性、低温特性(耐寒性)、電気的性質および耐候性を保持して

【0004】斯かるハロゲン化ブチルゴムの架橋方法としては、硫黄架橋、硫黄-加硫促進剤架橋、サルファードナー架橋、樹脂架橋、過酸化物架橋、金属酸化物架橋など種々の方法が知られている。これらの架橋方法のうち、得られる架橋物に良好な耐熱性が要求される場合には、酸化亜鉛を架橋剤として用いる金属酸化物架橋が好適であるとされている。また、当該金属酸化物架橋以外の架橋方法を適用する場合においても、通常、架橋活性剤として酸化亜鉛が用いられている。

【0005】しかして、酸化亜鉛が配合されてなるハロゲン化ブチルゴム組成物はスコーチ(早期加硫)しやすく、貯蔵安定性に劣るばかりか、押出加工や加硫成形の際に受ける熱処理によってスコーチして硬くなり以後の加工が不可能となる、あるいは、良好な架橋成形品を製造することができないという問題がある。

【0006】上記のハロゲン化ブチルゴム組成物におけるスコーチを防止する手段として、酸化マグネシウムを配合することが知られている。酸化マグネシウムは、ハロゲン化ブチルゴムの架橋基であるハロゲンを消費して架橋反応(スコーチ)の進行を遅らせる加硫遅延剤(リターダー)として作用する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ハロゲン化ブチルゴム組成物中における酸化マグネシウムは、スコーチ(早期加硫)を防止するばかりでなく、正規の

架橋反応の進行まで阻害する傾向がある。このため、得られる架橋物は適正な加硫状態(弾性)を有するものとならず、当該架橋物は、耐熱性や機械的特性に劣るものとなり、特に圧縮永久歪が大きくなって工学的用途に使用することができないという問題がある。

【0008】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、スコーチ防止効果に優れ、機械的特性に優れた架橋物を得ることができるゴム組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、スコーチ防止効果に優れ、圧縮永久歪の小さい架橋物を得ることができるゴム組成物を提供することにある。本発明の第3の目的は、更に、耐熱性に優れた架橋物を得ることができるゴム組成物を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、ハロゲン化ブチルゴム組成物に特定の化合物を配合することにより、当該化合物が、正規の架橋反応の進行を阻害することなく、有効にスコーチを防止することを見出し、斯かる知見に基いて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明のゴム組成物は、(A) ハロゲン化ブチルゴム100重量部と、(B) ハイドロタルサイト化合物0.1～30重量部と、(C) 架橋系薬品1～30重量部とが含有されていることを特徴とする。

【0010】本発明のゴム組成物においては、(B) ハイドロタルサイト化合物が、化学式「 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 」で示される合成ハイドロタルサイトであることが好ましい。また、本発明のゴム組成物において、(C) 架橋系薬品として、① 酸化亜鉛-樹脂架橋剤、② 酸化亜鉛-カルバミン酸塩を用いることが好ましい。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の組成物を構成する原料ゴムである(A) ハロゲン化ブチルゴム〔以下「(A)成分」ともいう〕は、1～2重量%の割合でハロゲンが導入されたブチルゴムであり、塩素化ブチルゴム(CIIR)および臭素化ブチルゴム(BIIR)が含まれる。

【0012】本発明のゴム組成物においては、(B) ハイドロタルサイト化合物〔以下「(B)成分」ともいう〕が含有されている点に特徴を有するものである。この(B)成分は、(A)成分における正規の架橋反応の進行を阻害することなく、スコーチを有効に防止する加硫遅延剤として作用するものである。斯かる(B)成分の具体例としては、

① 化学式「 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 」で示される天然鉱物、

② 化学式「 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 」で示される合成ハイドロタルサイトを挙げることができる。これらのうち、合成ハイドロタルサイト

は、粒径の均一性や不純物の含有量が少ないことなどの観点から好ましい。

【0013】(B)成分の配合量としては、(A)成分100重量部に対して0.1~30重量部とされ、好ましくは0.2~25重量部、更に好ましくは0.3~20重量部とされる。この配合量が0.1重量部未満では、得られるゴム組成物が十分にスコーチ安定性を有するものとならない。一方、この配合量が30重量部を超えると、過剰量の(B)成分が充填剤として作用し、得られるゴム組成物の架橋後における耐熱性や機械的特性を低下させ、圧縮永久歪が大きくなる。

【0014】本発明の組成物を構成する(C)架橋系薬品〔以下「(C)成分」ともいう〕としては、ハロゲン化ブチルゴムを架橋させることが可能な架橋剤および架橋促進剤であれば特に限定されない。ここに、架橋剤としては、例えば硫黄、加熱により硫黄を発生する硫黄含有化合物、亜鉛化合物、樹脂架橋剤、有機過酸化物、トリアジン化合物などを挙げることができ、これらは単独で、あるいは2種以上併用して用いることができる。

【0015】架橋剤である硫黄としては、例えば粉末硫黄、微粉硫黄、沈降性硫黄、コロイド硫黄、塩化硫黄などを挙げることができ、また、硫黄含有化合物としては、例えばテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどを挙げることができる。

【0016】架橋剤である亜鉛化合物としては、例えば酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジnkジ-*n*-ブチルジチオカーバイド、ジnkジメチルジチオカーバメイトなどを挙げることができる。なお、酸化亜鉛は、他の種類の架橋剤を活性化させるための架橋活性化剤として併用することもできる。

【0017】樹脂架橋剤としては、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、熱反応性フェノール樹脂、フェノールジアルコール系樹脂、ビスフェノール樹脂、熱反応性プロモメチルアルキル化フェノール樹脂などのアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂類を挙げることができる。

【0018】有機過酸化物としては、一般のゴム製品用架橋剤として公知のケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類などを挙げることができ、好適に用いられる化合物として、1,1-ビス-*tert*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス-*tert*-ブチルパーオキシバレレート、ジクミルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、1,3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオ

キシルヘキシン-3、*tert*-ブチルパーオキシクメン等を例示することができる。

【0019】トリアジン架橋剤としては、トリアジンチオール類を好適に用いることができ、好適に用いられる化合物として、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール・モノナトリウム、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール、6-アニリノ-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール等を例示することができる。

【0020】架橋剤と併用される架橋促進剤としては、例えばテトラメチルチウラムジスルフィド(TT)、テトラメチルチウラムモノスルフィド(TS)、*N*-オキシジエチレン-2-ベンゾチアリゾル・スルフェンアミド、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアリゾル・スルフェンアミド、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジnkジ-*n*-ブチルジチオカーバイド、ジnkジメチルジチオカーバメイト(PZ)、ジnkジエチルジチオカーバメイト(EZ)、ジnkジ-*n*-ブチルジチオカーバメイト(BZ)などを挙げることができる。

【0021】(C)成分の架橋系薬品の好ましい組合せとしては、① 酸化亜鉛-樹脂架橋剤、② 酸化亜鉛-カルバミン酸塩などを挙げることができる。このような架橋系を採用することにより、耐熱性に優れた架橋物を得ることができる。

【0022】(C)成分の配合量としては、(A)成分100重量部に対して、1~30重量部とされ、好ましくは1~25重量部、更に好ましくは1~20重量部とされる。この配合量が1重量部未満では、機械的性質の良好な架橋物を得ることができない。一方、この配合量が30重量部を超えると、未反応の架橋剤が架橋物内に残存するため、当該架橋物は耐熱性や圧縮永久歪に劣るものとなり好ましくない。なお、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、その配合量は20重量部以下とされる。この配合量が20重量部を超えると、過剰の有機過酸化物によってイソブチレン構造の分解反応が促進されて架橋反応の進行が阻害される。

【0023】以上、本発明のゴム組成物を構成する必須成分について説明したが、本発明の組成物においては、任意成分として、一般のゴム組成物に配合されている各種の充填剤、軟化剤、ゴム用薬品などが配合されていてもよい。また、通常のブチルゴム(IIR)、エチレン・プロピレン・ジエン共重合ゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)など他種のゴムをブレンドしてもよい。ただし、本発明の目的を達成するために、原料ゴムに占めるハロゲン化ブチルゴムの割合は60重量%以上であることが好ましい。

【0024】本発明のゴム組成物は、例えばプレス成形によって架橋することができる。ここに、架橋反応のた

めの加熱条件としては、140～200℃で、5～60分間の範囲に設定することが好ましい。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲がこれらによって制限されるもの\*

\*ではない。

【0026】＜実施例1～6＞後記表1に示す配合処方に従って本発明の組成物A～Fを製造した。

【0027】

【表1】

|       | 実施例1         | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|
| 組 成 物 | A            | B    | C    | D    | E    | F    |
| 配合物a群 | 塩素化ブチルゴム     | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
|       | カーボンブラック     | 60   | 60   | 60   | 60   | 60   |
|       | ステアリン酸       | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
|       | プロセス油        | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| 配合物b群 | 酸化亜鉛         | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
|       | 架橋促進剤TT      |      | 1    |      |      |      |
|       | 粉末硫黄         |      | 2    |      |      |      |
|       | 架橋促進剤EZ      |      |      | 1.5  |      |      |
|       | 樹脂架橋剤        |      |      | 10   |      |      |
|       | トリアジン架橋剤     |      |      |      | 1    |      |
|       | 架橋促進剤BZ      |      |      |      | 1    |      |
|       | 有機過酸化物架橋剤    |      |      |      |      | 4    |
|       | EDMA         |      |      |      |      | 2    |
|       | ハイドロタルサイト化合物 | 2    | 2    | 2    | 5    | 10   |

【0028】なお、表1および後記表2に示す配合物としては以下のものを用いた。

＜配合物a群＞

- ① 塩素化ブチルゴム：「クロブチル1068」〔日本ブチル（株）製〕
- ② カーボンブラック：FEFカーボンブラック「シーストSO」〔東海カーボン（株）製〕
- ③ ステアリン酸「ルナック30」〔花王（株）製〕
- ④ プロセス油「ダイアナプロセスオイルPW-90」〔出光興産（株）製〕

＜配合物b群＞

- (1) 酸化亜鉛：亜鉛華1号〔白水化学（株）製〕
- (2) 架橋促進剤TT：テトラメチルチウラムジスルフィド「サンセラーTT」〔三新化学工業（株）製〕
- (3) 粉末硫黄：〔鶴見化学（株）製〕
- (4) 架橋促進剤EZ：ジメチルジエチルジチオカーバメイト「ノクセラーEZ」〔大内新興化学（株）製〕
- (5) 樹脂架橋剤：反応性アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂「タッキロール201」〔住友化学（株）製〕
- (6) トリアジン架橋剤：1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール「ジスネットF」〔三協化成（株）製〕
- (7) 架橋促進剤BZ：ジメチルジエチルジチオカーバメイト「ノクセラーBZ」〔大内新興化学（株）製〕※

※(8) 有機過酸化物架橋剤：ジクミルパーオキサイド「パークミルD-40」〔日本油脂（株）製〕

(9) EDMA：エチレンジメタクリレート「アクリエステルEDMA」〔三菱化成（株）製〕

(10) ハイドロタルサイト化合物：化学式「 $M_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 」で示される合成ハイドロタルサイト「DHT-4A」〔協和化学（株）製〕

【0029】各組成物の製造は、1.7リットルバンバリーミキサーによって、表1における配合物a群を混練し、得られたコンパウンドを10インチテストロール機に移し、このテストロール機を用いて、表1における配合物b群（架橋系薬品およびハイドロタルサイト化合物）を添加混合することにより行った。

【0030】＜比較例1～9＞後記表2に示す配合処方に従って比較用の組成物a～iを製造した。なお、表2の配合物b群中、酸化マグネシウムとして「キョウワマグ#150」〔協和化学（株）製〕を用いた。また、各組成物の製造は、1.7リットルバンバリーミキサーによって、表2における配合物a群を混練し、得られたコンパウンドを10インチテストロール機に移し、このテストロール機を用いて、表2における配合物b群を添加混合することにより行った。

【0031】

【表2】

| 7                     |                  | 8        |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-----------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                       |                  | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 | 比較例<br>7 | 比較例<br>8 | 比較例<br>9 |
| 組 成 物                 |                  | a        | b        | c        | d        | e        | f        | g        | h        | i        |
| 配<br>合<br>物<br>a<br>群 | 炭素化ブチルゴム         | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
|                       | カーボンブラック         | 60       | 60       | 80       | 80       | 60       | 60       | 80       | 80       | 60       |
|                       | ステアリン酸           | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
|                       | プロセス油            | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       |
| 配<br>合<br>物<br>b<br>群 | 酸化亜鉛             | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
|                       | 架橋促進剤 TT         |          | 1        | 1        |          |          |          |          |          |          |
|                       | 粉末硫黄             |          | 2        | 2        |          |          |          |          |          |          |
|                       | 架橋促進剤 E Z        |          |          |          | 1.5      | 1.5      |          |          |          |          |
|                       | 樹脂架橋剤            |          |          |          |          |          | 10       | 10       |          |          |
|                       | 酸化マグネシウム         |          |          | 2        |          | 2        |          | 2        |          |          |
|                       | ハイドロタル<br>サイト化合物 |          |          |          |          |          |          |          | 0.05     | 40       |

【0032】＜実験例＞実施例および比較例により得られた組成物の各々について、以下の項目について評価した。

【0033】(1) ムーニースコーチ性

JIS K6300に準拠して行った。すなわち、ムーニー粘度計を用いてスコーチ曲線を測定し（試験温度125℃）、ムーニー粘度の最低値から5ポイント上昇するまでの時間（ $t_5$ ）を測定した。この時間が10分以上であればスコーチ防止効果に優れているといえる。

【0034】(2) 加硫特性

JSRキュラストメータ III型を用いて加硫曲線を測定し（振幅角度3°，160℃，30分間）、最小トルク値（ML）および最大トルク値（MH）を求めた。

【0035】(3) 架橋物の物性（機械的特性および耐熱性）

プレス成形機によって160℃で20分間のプレス架橋を行い、150mm×150mm×2mmの架橋ゴムシートを成形し、これを用いて試験片を作製し、下記に示す物性試験を行った。

① 常態物性：JIS K6301に準拠して、100\*

\*%モジュラス（ $M_{100}$ ）、引張強さ（ $T_B$ ）および伸び（ $E_B$ ）、硬さ（ $H_S$ ）を測定した。なお、硬さの測定はスプリング式硬さ試験機（JIS-A形）を用い、試験片の積重して12mmの厚みを確保して行った。

② 耐熱性：架橋ゴムシートの各々を、150℃のギアオープン内に70時間放置した後、引張強さ（ $T_B$ ）および伸び（ $E_B$ ）の変化率、並びに硬さ（ $H_S$ ）の変化を測定した。

【0036】(4) 圧縮永久歪

プレス成形機によって160℃で30分間のプレス架橋を行い、直径29.0mm、厚さ12.7±0.13mmの円柱状架橋ゴムよりなる試験片を作製し、JIS K6301に準拠して行った。圧縮条件としては以下のとおりである。

30 圧縮率：25%

加熱条件：150℃×70時間

冷却時間：30分間

以上の結果を後記表3～表4に示す。

【0037】

【表3】

| 9                  |                       | 10       |          |          |          |          |          |
|--------------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 評価項目               |                       | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 |
| 組成物                |                       | A        | B        | C        | D        | E        | F        |
| ムーニースコーチ $t_5$ (分) |                       | 26       | 22       | 27       | 42       | 20       | 24       |
| 加硫特性               | 最小トルク値ML (dN・m)       | 2.9      | 2.9      | 2.8      | 2.6      | 2.9      | 2.8      |
|                    | 最大トルク値MH (dN・m)       | 28       | 36       | 33       | 41       | 38       | 37       |
| 常態物性               | モジュラス $M_{100}$ (MPa) | 7        | 9        | 9        | 9        | 10       | 6        |
|                    | 引張強さ $T_B$ (MPa)      | 12       | 13       | 12       | 14       | 15       | 12       |
|                    | 伸び $E_B$ (%)          | 280      | 260      | 260      | 230      | 180      | 330      |
|                    | 硬さ $H_S$ (JIS-A)      | 55       | 57       | 56       | 63       | 63       | 56       |
| 耐熱性                | 引張強さ変化率 (%)           | -50      | -56      | -42      | -3       | -6       | -6       |
|                    | 伸び変化率 (%)             | +5       | +6       | +5       | -36      | -12      | -22      |
|                    | 硬さ変化 (POINT)          | -6       | -5       | -3       | +6       | +3       | +2       |
| 圧縮永久歪 (%)          |                       | 45       | 50       | 43       | 55       | 42       | 41       |

【0038】

\* \* 【表4】

| 評価項目               |                       | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 | 比較例<br>7 | 比較例<br>8 | 比較例<br>9 |
|--------------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 組成物                |                       | a        | b        | c        | d        | e        | f        | g        | h        | i        |
| ムーニースコーチ $t_5$ (分) |                       | 6        | 5        | 48       | 4        | 65       | 5        | 38       | 5        | 22       |
| 加硫特性               | 最小トルク値ML (dN・m)       | 3.6      | 3.5      | 2.9      | 3.7      | 2.9      | 3.4      | 3.0      | 3.4      | 2.9      |
|                    | 最大トルク値MH (dN・m)       | 29       | 36       | 18       | 34       | 11       | 42       | 26       | 34       | 33       |
| 常態物性               | モジュラス $M_{100}$ (MPa) | 7        | 9        | 4        | 8        | 2        | 9        | 4        | 8        | 9        |
|                    | 引張強さ $T_B$ (MPa)      | 11       | 13       | 8        | 11       | 6        | 15       | 9        | 12       | 9        |
|                    | 伸び $E_B$ (%)          | 280      | 250      | 380      | 270      | 420      | 220      | 320      | 280      | 240      |
|                    | 硬さ $H_S$ (JIS-A)      | 55       | 57       | 54       | 56       | 52       | 62       | 58       | 56       | 55       |
| 耐熱性                | 引張強さ変化率 (%)           | -52      | -58      | +6       | -48      | +12      | -3       | +28      | -44      | -36      |
|                    | 伸び変化率 (%)             | +5       | +7       | -32      | +6       | -56      | -54      | -53      | +5       | -1       |
|                    | 硬さ変化 (POINT)          | -7       | -5       | +2       | -5       | +3       | +7       | +10      | -5       | -6       |
| 圧縮永久歪 (%)          |                       | 44       | 50       | 82       | 42       | 88       | 52       | 78       | 44       | 79       |

【0039】表3～表4に示す結果から下記のことが理解される。

(1) 実施例1～6により得られた本発明の組成物A～Fは、それぞれ、ムーニースコーチ曲線における5ポイント上昇時間 ( $t_5$ ) が20分間以上であって、スコッチ防止効果に優れている (なお、優れたスコッチ防止効果は、加硫特性における最小トルク値 (ML) が小さいことから理解できる)。これに対して、ハイドロタルサイト化合物が使用されていないこと以外は組成物A～Dと同様の配合である組成物a, b, d, f (比較例1, 2, 4, 6) は、それぞれ、5ポイント上昇時間 ( $t_5$ ) が4～6分間であり、極めてスコッチしやすい組成物である。また、ハイドロタルサイト化合物の含有※50

※量が過少である組成物h (比較例8) においても、5ポイント上昇時間 ( $t_5$ ) が5分間であってスコッチ防止効果が発揮されていない。上記のことから、ハイドロタルサイト化合物は、塩素化ブチルゴムにおけるスコッチを防止する加硫遅延剤として有効に作用するものといえる。

【0040】(2) 本発明の組成物A～Fは、それぞれ、加硫特性における最大トルク値 (MH) が大きい。従って、組成物A～Fによれば、架橋反応が十分に行われて、架橋密度の高い架橋物を得ることができる。これに対して、ハイドロタルサイト化合物に代えて酸化マグネシウムが使用されていること以外は組成物B～Dと同様の配合である組成物c, e, g (比較例3, 5, 7)

11

は、それぞれ、加硫特性における最大トルク値(MH)が小さく、架橋反応が阻害されていることが理解される。上記のことから、組成物中におけるハイドロタルサイト化合物は、塩素化ブチルゴムにおける正規の架橋反応の進行を阻害するものでないことが理解される。

【0041】(3)本発明の組成物A～Fによる架橋物は優れた常態物性を有しており、機械的特性に優れた適正な加硫状態の架橋物である。これに対して、酸化マグネシウムが使用されている組成物c、e、gによる架橋物は、常態物性においても劣るものである。

【0042】(4)本発明の組成物A～Fによる架橋物は、圧縮永久歪が小さく適正な加硫状態であることが理解される。これに対して、酸化マグネシウムが使用されている組成物c、e、gによる架橋物は、圧縮永久歪が大きく適正な加硫状態を有するものではないことが理解される。

【0043】(5)ハイドロタルサイト化合物の含有量が過大である組成物i(比較例9)においては、良好なスコーチ防止効果を有しているものの、当該組成物iによる架橋物は常態物性に劣り、圧縮永久歪が大きいものである。

【0044】(6)以上のように、本発明のゴム組成物

12

A～Fは、ムーニースコーチ曲線における5ポイント上昇時間( $t_5$ )が長くてスコーチ防止効果に優れており、しかも、当該ゴム組成物によって得られる架橋物は、優れた機械的特性を有し、特に、圧縮永久歪の小さいものである。また、酸化亜鉛-トリアジン架橋系による組成物E(実施例5)の架橋物、酸化亜鉛-有機過酸化物架橋系による組成物F(実施例6)の架橋物は、耐熱性についても優れている。

【0045】

10 【発明の効果】本発明のゴム組成物は、加硫遅延剤として作用するハイドロタルサイト化合物が含有されているので、スコーチ安定性に優れており、貯蔵安定性、および押出加工・加硫成形などの加工性に優れている。しかも、前記ハイドロタルサイト化合物は、ハロゲン化ブチルゴムにおける正規の架橋反応を阻害することがないので、適正な加硫状態の架橋物が得られ、当該架橋物は機械的特性に優れ、特に圧縮永久歪の小さいものであって工学的用途に好適に用いることができる。本発明の組成物は、上記のような好ましい特性により、自動車タイヤのインナーライナー、自動車用部品、キュアリングバック、電線被覆材料、耐熱ホースなど各種の工業製品に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(71)出願人 392025054

日本ブチル株式会社  
神奈川県川崎市川崎区浮島町10番3号

(72)発明者 森 清

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 森 洋二

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 武田 孝司

東京都港区赤坂5丁目3番3号 エクソン化学株式会社内

(72)発明者 赤松 貞美

神奈川県川崎市川崎区浮島町10番3号 日本ブチル株式会社内